

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-023855
 (43)Date of publication of application : 07.02.1984

(51)Int.Cl. C22C 38/50
 C22C 38/50

(21)Application number : 57-130272 (71)Applicant : NIPPON KOKAN KK < NKK >
 (22)Date of filing : 28.07.1982 (72)Inventor : KANERO KAZUHIRO

(54) STEEL HAVING HIGH STRENGTH AT HIGH TEMPERATURE CONTAINING CARBIDE FORMING ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the strength of a steel having a specified composition contg. C, Ni, Cr, Si Mn and one or more among Nb, Ti, Zr and Ta at high temp. without deteriorating the workability by adjusting the austenite grain size of the steel.

CONSTITUTION: This steel having high strength at high temp. and contg. a carbide forming element is obtd. by adjusting the austenite grain size of a steel having a composition consisting of 0.06W0.30% C, 9W45% Ni, 15W30% Cr, $\leq 1.0\%$ Si, $\leq 2.0\%$ Mn, one or more among Nb, Ti, Zr and Ta as carbide forming elements and the balance essentially Fe while satisfying equations I WVI to a large grain size prescribed by JIS 3W5 by a suitable soln. heat treatment. To the composition may be added $\leq 0.1\%$ one or more among Ca, Mg, Y and Se besides said elements.

Cr (0.8) x Ni (8) + 1.3

Ti (0.5) + Nb (0.5) + Zr (0.5) + Ta (0.5)

Ti (0.5) + C (0.5)

Nb (0.5) + C (0.5)

Zr (0.5) + C (0.5)

Ta (0.5) + C (0.5)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑯ 日本国特許庁 (JP)
 ⑰ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開

昭59-23855

⑤Int. Cl.³
 C 22 C 38/50

識別記号
 C B W

厅内整理番号
 7217-4K
 7147-4K

⑬公開 昭和59年(1984)2月7日
 発明の数 5
 審査請求 未請求

(全 9 頁)

④炭化物形成元素を含有する高温高強度鋼

②特 願 昭57-130272
 ②出 願 昭57(1982)7月28日
 ②發明者 加根魯和宏
 横浜市保土ヶ谷区天王町2-50

-1

⑦出願人 日本鋼管株式会社
 東京都千代田区丸の内1丁目1
 番2号
 ⑧代理人 弁理士 吉原省三 外2名

明細書

1. 発明の名称 炭化物形成元素を含有する高温
 高強度鋼

2. 特許請求の範囲

1. C : 0.06~0.30%、Ni : 9~45%、Cr : 1.5~3.0%、Si : 1.0%以下、Mn : 2.0%以下、及びNb、Ti、Zr、Taの1種又は2種以上を下記条件を満足するように含有し、残部は鉄及び不可逆不溶物から成るオーステナイト結晶粒度がJIS 3~5である炭化物形成元素を含有する高温高強度鋼。

$$Cr(\%) \leq 0.8 \times Ni(\%) + 1.3$$

$$\frac{Ti(\%) + Nb(\%) + Zr(\%) + Ta(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 1.3$$

$$\frac{Ti(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 1.0$$

$$\frac{Nb(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 1.0$$

$$\frac{Zr(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 1.0$$

$$\frac{Ta(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 1.0$$

2. C : 0.06~0.30%、Ni : 9~45%、
 Cr : 1.5~3.0%、Si : 1.0%以下、Mn :
 2.0%以下、及びNb、Ti、Zr、Taの1
 種又は2種以上、Ca、Mg、Y、Seの1種
 又は2種以上を0.1%以下を下記条件を
 満足するように含有し、残部は鉄及び不
 可逆不溶物からなるオーステナイト結晶
 粒度がJIS 3~5である炭化物形成元素
 を含有する高温高強度鋼。

$$Cr(\%) \leq 0.8 \times Ni(\%) + 1.3$$

$$\frac{Ti(\%) + Nb(\%) + Zr(\%) + Ta(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 1.3$$

$$\frac{Ti(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 1.0$$

$$\frac{Nb(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 1.0$$

$$\frac{Zr(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 1.0$$

$$\frac{Ta(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 1.0$$

3. C : 0.06~0.30%、Ni : 9~45%、

特開昭59- 23855(2)

Cr : 1.5~3.0%、Si : 1.0%以下、Mn : 2.0%以下、及びNb、Ti、Zr、Taの1種又は2種以上、Al : 4%以下を下記条件を満足するよう含有し、残部は鉄及び不可避不純物から成るオーステナイト結晶粒度がJIS 3~5である炭化物形成元素を含有する高温高強度鋼。

$$Cr(\%) + Al(\%) \leq 0.8 \times Ni(\%) + 1.3$$

$$\frac{Ti(\%) + Nb(\%) + Zr(\%) + Ta(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 1.3$$

$$\frac{Ti(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 1.0$$

$$\frac{Nb(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 1.0$$

$$\frac{Zr(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 1.0$$

$$\frac{Ta(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 1.0$$

4. C : 0.06~0.30%、Ni : 9~45%、
Cr : 1.5~3.0%、Si : 1.0%以下、Mn : 2.0%以下、及びNb、Ti、Zr、Taの1種又は2種以上、Mo、Wの1種以上を3

不純物から成るオーステナイト結晶粒度がJIS 3~5である炭化物形成元素を含有する高温高強度鋼。

$$Cr(\%) \leq 0.8 \times Ni(\%) + 1.3$$

$$\frac{Ti(\%) + Nb(\%) + Zr(\%) + Ta(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 1.3$$

$$\frac{Ti(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 1.0$$

$$\frac{Nb(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 1.0$$

$$\frac{Zr(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 1.0$$

$$\frac{Ta(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 1.0$$

3. 発明の詳細な説明

この発明は炭化物形成元素を含有する高温高強度鋼に因し、加工性を通常のオーステナイト系ステンレス鋼程度に維持したまま強度を現用の耐熱鋼に比較して大幅に増加したものである。

800°C以上の高温で使用される耐熱鋼として、炭化物強化耐熱鋼が知られるが、

以下を下記条件を満足するよう含有し、残部は鉄及び不可避不純物から成るオーステナイト結晶粒度がJIS 3~5である炭化物形成元素を含有する高温高強度鋼。

$$Cr(\%) + Mo(\%) + W(\%) \leq 0.8 + Ni(\%) + 1.3$$

$$\frac{Ti(\%) + Nb(\%) + Zr(\%) + Ta(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 1.3$$

$$\frac{Ti(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 1.0$$

$$\frac{Nb(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 1.0$$

$$\frac{Zr(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 1.0$$

$$\frac{Ta(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 1.0$$

6. C : 0.06~0.30%、Ni : 9~45%、
Cr : 1.5~3.0%、Si : 1.0%以下、Mn : 2.0%以下、及びNb、Ti、Zr、Taの1種又は2種以上、N : 0.3%以下、B : 0.01%以下の1種以上を下記条件を満足するよう含有し、残部は鉄及び不可避

これには0.4%といつた多量のCを含有する耐熱鋼造合金の系統と、Ti、Nb等で強化した系統のものがある。

Cを多量に含有する耐熱鋼造合金の代表的なものとしてSCH-22合金が知られているが、この耐熱鋼造合金は鋼造合金という性格上形状に制限を伴いつつ安全性に問題を含む欠点がある。

一方、Ti、Nb等で強化したものは、これらの炭化物形成元素により高温使用中に炭化物又は炭窒化物を形成させて高強度を得ようとするものであり、本願出願人により提案された特公昭47-30806号によるものなどが知られている。しかし、この炭化物形成元素を含有する鋼においては結晶粒度や溶体化処理とその添加量との関係等についてはまだ十分に明らかとなっていない。また上記提案済の鋼においては700°C以下の使用を前提としており、より高温の要求に応え得ない欠点があつた。

本説明は上記した従来技術の欠点に鑑みてなされたもので、結晶粒度、溶体化処理と炭化物形成元素の添加量の関係を明らかにすることにより 9.00% 以下における強度の向上を図つたものである。

即ち、本説明においては、

C : 0.06 ~ 0.30%、Ni : 9 ~ 45%、Cr : 15 ~ 30%、Si : 1.0% 以下、Mn : 2.0% 以下、及び Nb、Ti、Zr、Ta の 1 種又は 2 種以上を下記条件を満足するように含有し、残部は鉄及び不可避不純物から成るオーステナイト結晶粒度が JIS 3 ~ 6 であることを基本的な特徴とするものである。

$$Cr(\%) \leq 0.8 \times Ni(\%) + 1.3$$

$$\frac{\text{Ti} (\%) + \text{Nb} (\%) + \text{Zr} (\%) + \text{Ta} (\%)}{\text{C} (\%)} : 1 \sim 1.3$$

$$\frac{T_i(\%) }{C(\%)} : 1 \sim 10$$

$$\frac{Nb(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 10$$

$$\frac{Z_r(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 10$$

以上必観であるが、30%を超えて添加するとオーステナイト単相組織が得られなくなるため、これを上限とする。

またよく知られているようにフェライト
形成元素でありNiはオーステナイト形成
元素であり、両者の含有量の関係を次の
如く御しないとオーステナイト単相組
成は得られない。

$$Cr(\%) \leq 0.8 \times Ni(\%) + 1.3 \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

なお上記①式は W 、 Mo 等のフェライト形
成元素を含まない場合のことであり、下
記するようこれら及び Al を含むときは

$$Cr(\%) + Al(\%) + W(\%) + Mo(\%) \leq 0.8 \times Ni(\%) + 13$$

(但し、Al, W, Mo は 0 % を含む)

が満足されなければならない。

Si, Mn : Si, Mn は通常のオーステナイト鋼程度の含有量、即ち Si は 1.0% 以下、Mn は 2.0% 以下とする。この目的は主として脱酸である。

$$\frac{T_a(\%)}{C(\%)} : 1 \sim 10$$

なお、上記において α はすべて重畳 α である（以下同じ）。

以下限定理由を述べる。

C : C は 0.06 % 未満では図 1 図に示すように十分な強度を得ることはできない。また 0.30 % を超えて添加すると図 2 図に示すように加工性を悪化させて強度増加につながらない。

NI, Cr : NI は組織をオーステナイト 垂相組織とするために 9 % 以下を必要とし、NI 含有量が多いほど特に 700°C 以上の高温域におけるオーステナイト相を安定化しオーステナイトを強靭化するが、NI 含有量を増加させると後述の如く S の含有量を厳しく制限する必要が生じてくるのと、非常に高価になるとからその上限を 1.5 % とした。

Crは高温での耐酸性を確保するために15

Nb, Ti, Zr, Ta : これらは炭化物或いは炭
窒化物形成元素であり、高温使用中に炭
化物、炭窒化物を形成させて強度を向上
させるものであり、これらの中 1 種又は
2 種以上を添加する。従来これら元素、
たとえば Ti, Nb の多量添加は、鋼中 C が
Ti 及び Nb で固定されるため C による強
化作用が得られず好ましくないとされる
例が多い。しかし溶体化処理温度を上昇
することにより、 TiC や NbC の溶体化処理
時における溶解が進行し、後の使用時に
おいて $\text{Cr}_{33} \text{C}_6$ として析出する C 量が増加
する。したがつて高温で溶体化処理を行
なう場合(必然的に結晶粒度は粗くなる)
Ti, Nb 等の添加量は低温で熱処理する
場合に比較して高温強度を犠牲にすること
なく多量に添加することができる。また多量に添加した Ti, Nb 等はそれ自身
でも析出物となり強化に役立つ。
しかし、溶体化処理温度の上限は事实上

1300°Cに制限されるため、

$$\frac{\text{Ti}(\%) + \text{Nb}(\%) + \text{Zr}(\%) + \text{Ta}(\%)}{\text{C}(\%)} \quad (\text{上述したようにすべて重畳})$$

は13に制限される。また1未満では高温高強度とする効果は少ないから、これを下限とする。また更に高強度を得るために2~11とする必要がある。

またこれら元素は単独で $\text{Ti}(\%)/\text{C}(\%)$ 、 $\text{Nb}(\%)/\text{C}(\%)$ 、 $\text{Zr}(\%)/\text{C}(\%)$ 、 $\text{Ta}(\%)/\text{C}(\%)$ 比が1~10の範囲を満足するものとする。

上記限界理由をNb、Tiを例として第3図に示す。第3図は0.1%C~2.0%Cr~3.0%Ni~0.5%Al鋼に対して種々のNb及び又はTiを添加含有させた鋼を1250°Cで処理した材料の900°C 1000hrにおけるクリープ破断強度を示したものである(これらの材料の結晶粒度は結晶粒度No.3~5の範囲内にあるがNb及び又はTiの多いものほど細かくなっている傾向を有する)。

第3図においては縦軸及び横軸には夫々Ti量

即ち本発明においてはNb、Ti量を同図而上ABCDEFでかこまれた範囲内に入るように選定するものであり、好ましくはABCDEFでかこまれる範囲に選定するものである。また更に好ましくは同図から $\text{Ti}/\text{C} : 4.5$ 以下かつ $\text{Nb}/\text{C} : 2 \sim 7$ の複合添加とするものである。

即ち、 $\frac{\text{Ti} + \text{Nb}}{\text{C}} : 1 \sim 13$

(好ましくは2~11)

[但し $\text{Ti}/\text{C} \leq 10$ $\text{Nb}/\text{C} \leq 10$ である] なお、Zr、TaもTi、Nbと同様炭化物形成元素であり同じ作用効果があることが例えば第4図に示すとく確認されている。従つて、本発明では上述したようにTi、Nb、Zr、Taの1種又は2種以上を

$\frac{\text{Ti} + \text{Nb} + \text{Zr} + \text{Ta}}{\text{C}} : 1 \sim 13$ (好ましくは2~11)

但し $\text{Ti}/\text{C} \leq 10$ 、 $\text{Nb}/\text{C} \leq 10$ 、 $\text{Zr}/\text{C} \leq 10$ 、

$\text{Ta}/\text{C} \leq 10$

の範囲で添加するものである。

P: Pは特に限定する必要はなく、通常のオ

ケ Nb量(%)が採られており各プロットの○印内において示した数字はその位置で示されるTi量及びNb量を含有する上記鋼によつて得られた900°C×1000hrのクリープラブチュア強度である。

Nb又はTiの単独添加即ちX軸上ではNb又はTiが1.0%を即ち $\frac{\text{Nb}}{\text{C}}$ 又は $\frac{\text{Ti}}{\text{C}}$ が1.0を超えるところ(点A、D)ではそれ以下のところよりもクリープラブチュア強度が低下していく傾向がみられ又複合添加の場合においても $\frac{\text{Nb}}{\text{C}}$ 又は $\frac{\text{Ti}}{\text{C}}$ が1.0を超えるところではそれ以下のところより強度が低い傾向がみられるのでNb又はTiは上記したようにそれぞれCとの比で1.0以下の含有量に限定する。

又図面上には900°C 1000hrにおけるクリープラブチュア強度が3.0kg/mm²以上となつているところとそれ未満とを区分する線BC及びEF並びに同条件下におけるクリープラブチュア強度として3.5kg/mm²以上が得られる区分を示す線BC'及びEF'をも記載した。

ーステナイト鋼に許容される0.04%以下であれば問題はない。

S: Sは高温強度、加工性のいずれをも悪化させるのでその含有量を0.02%以下に制限するのが望ましい。特にNi量が多い場合その制限は厳しくなる。

第5図は18%Cr~1.0%Ni~0.1%C~0.5%Nb鋼、23%Cr~1.8%Ni~0.1%C~0.5%Nb鋼及び20%Cr~2.8%Ni~0.1%C~0.5%Nb鋼(いずれも1250°Cで溶体化処理した粒度番号3の材料)のクリープ破断強度に及ぼすS量の影響を示したものであるが、Ni量が大なる程S量の影響が大きくなることがわかる。同図からNi含有量が1.8%以上のときはSの上限を0.015%、Ni含有量が2.8%以上のときはSの上限を0.010%とすることが望ましい。

同図上には2.0%Cr~2.8%Ni~0.1%C~0.5%Nb(S≤0.01%)にCaを0.05%含有させ

た場合の破断強度も併載した。このよう ICa, Mg, Se, Y は S の悪影響を取除く上に有効である。ただし、0.1%を超えるような多量の添加は加工性を害する。従つて Ca, Mg, Se, Y の 1 種又は 2 種以上の添加含有は 0.1%以下としなければならない。

粒度：オーステナイト結晶粒度は適当な溶体化処理により JIS 番号 3～5 に調整するものとする。

第 6 図に示すように、粒度が小さくなると（粗粒になると）破断強度は大きくなるが反面破断伸びは少なくなる。したがつて用途により粒度を選択する必要があるが、粒度番号 3 未満としても強度上昇はあまりなく、また粒度番号 6 を超えると高温強度は通常の耐熱鋼（SUS 310、インコロイ 800 等）と大差のないものとなる。したがつて結晶粒度を JIS 3～5 に限定する。

4%を上限とする。

なお Al は強力なフェライト形成元素であるため、前述したように

$$Cr(\%) + Al(\%) \leq 0.8 \times Ni(\%) + 1.3$$

を満足する必要がある。

Mo, W : Mo, W は 1 種以上を 3%まで添加することが可能である。

但しこれらもフェライト形成元素であるため、前述したように

$$Cr(\%) + Mo(\%) + W(\%) \leq 0.8 \times Ni(\%) + 1.3$$

を満足する必要がある。

N, B : N, B はともに高溫強度に有効である。
 N はまた加工性を低下させない元素であり、従つて不純物として入る 0.05%以上を添加、特に 0.1%以上含有させるとが好ましいが、0.3%を超えて含有させることは出来ない。従つて N は 0.3%以下とする。

B は第 8 図に示すように 0.1%を超える添加は加工性に有害である。したがつて

なお溶体化処理により十分な粗粒を得るためには 1180°C 以上 5～30 分の加熱後水冷、油冷または空冷の熱処理が必要であるが、この温度は Ti, Nb 等の添加量により異なり、添加量が多いほど同一粒度を得るために高温が必要となる。

本発明鋼の基本的な限定は以上の通りであるが、更に次のような元素を添加すると効果が大きい。

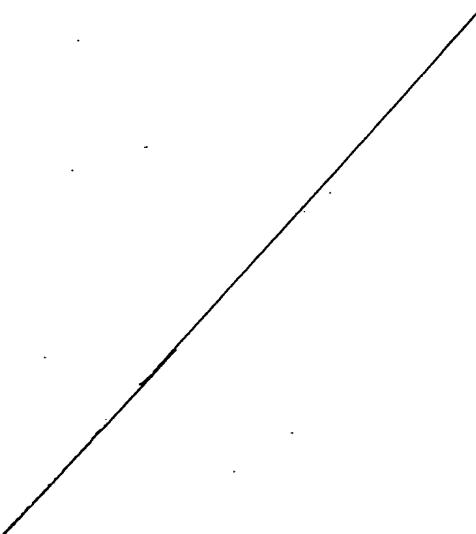
Ca, Mg, Y, Se :

これら元素の 1 種又は 2 種以上を添加すると上述したように S の悪影響を取除く上に有効である。但し 0.1%を超えるような多量の添加は加工性を害するため、0.1%以下とする。

Al : Al を添加すると耐酸化性が向上する。しかし 4%を超える多量の添加は第 7 図に示すようにクリープ強度を低下させる上、更に 4%を超える Al 含有は製造上（溶解、加工）好ましくない。したがつて

0.01%以下とする。

下掲表に本発明の実施例を示す。この表から本発明鋼は加工性が阻害されずに強度が向上していることがわかる。



表

	C(%)	Cr(%)	Ni(%)	Nb(%)	Ti(%)	Zr(%)	Ta(%)	Al(%)	B(%)	N(%)	Mo(%)	熱処理(℃)	結晶粒度	900℃, 1000hr クリープ破断強度	クリープ 破断伸び(%)
実験例 1	0.1	1.8	1.2	0.4	—	—	—	—	—	—	—	1180	粗 5	3	10~15
# 2	0.1	1.8	1.2	0.4	—	—	—	—	—	—	—	1250	粗 3	3.5	5~10
# 3	0.2	2.6	2.2	0.6	0.2	—	—	—	—	0.02	—	1250	粗 3	4.0	5~10
# 4	0.1	2.2	3.5	0.3	0.2	—	—	0.5	—	—	—	1250	粗 3	4.0	5~10
# 5	0.1	2.2	3.5	0.3	0.2	—	—	4	0.005	—	—	1250	粗 3	4.5	5~10
# 6	0.2	2.2	3.5	0.3	0.2	—	—	0.5	—	0.05	—	1250	粗 3	4.5	5~10
# 7	0.1	2.5	3.5	0.5	—	0.2	—	0.5	0.01	—	—	1250	粗 3	4.5	5~10
# 8	0.1	2.6	3.5	0.5	—	0.2	—	0.5	0.01	—	—	1200	粗 4	4.0	1
# 9	0.1	2.5	3.5	0.5	—	0.2	—	0.5	0.01	—	—	1180	粗 5	3.5	10~15
# 10	0.1	2.6	3.0	0.4	0.1	—	—	0.4	0.03	0.05	2	1250	粗 3	4.5	5~10

図面の簡単な説明

第1図はクリープ破断強度とC%との関係を示すグラフ、第2図は熱間加工性とC%との関係を示すグラフ、第3図はクリープ破断強度とTi%及びNb%との関係を示すグラフ、第4図はNb添加材に対するZr, Taの影響を示すグラフ、第5図はクリープ破断強度とS%との関係を示すグラフ、第6図はクリープ破断強度及び伸びと結晶粒度との関係を示すグラフ、第7図はクリープ破断強度及び耐酸化性とAl%との関係を示すグラフ、第8図はクリープ破断強度とB%との関係を示すグラフである。

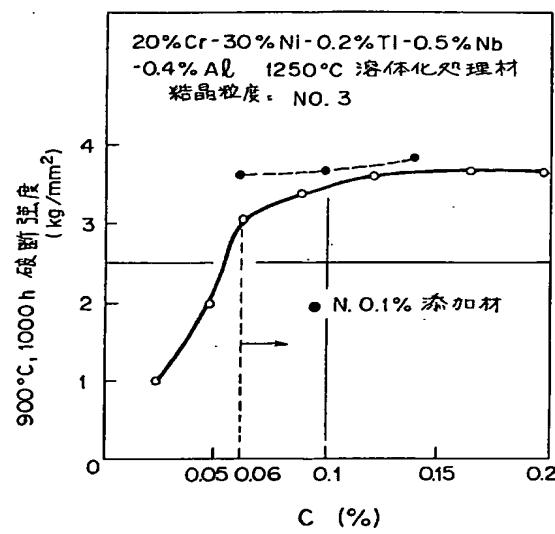
特許出願人 日本钢管株式会社

発明者 加根魯和宏

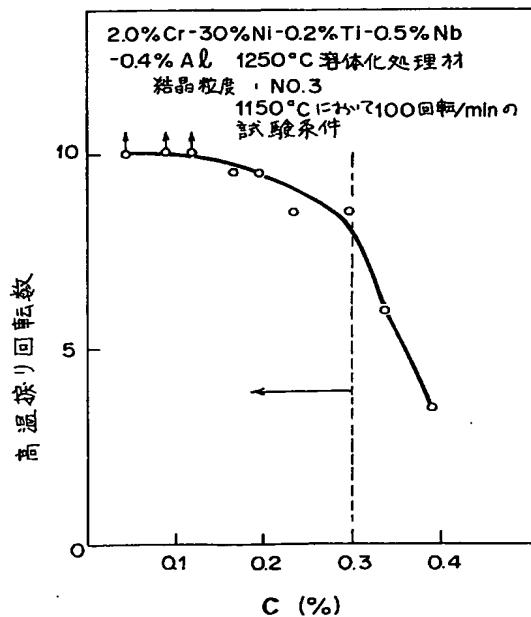
代理人弁理士 吉原省三

同 同 高橋清

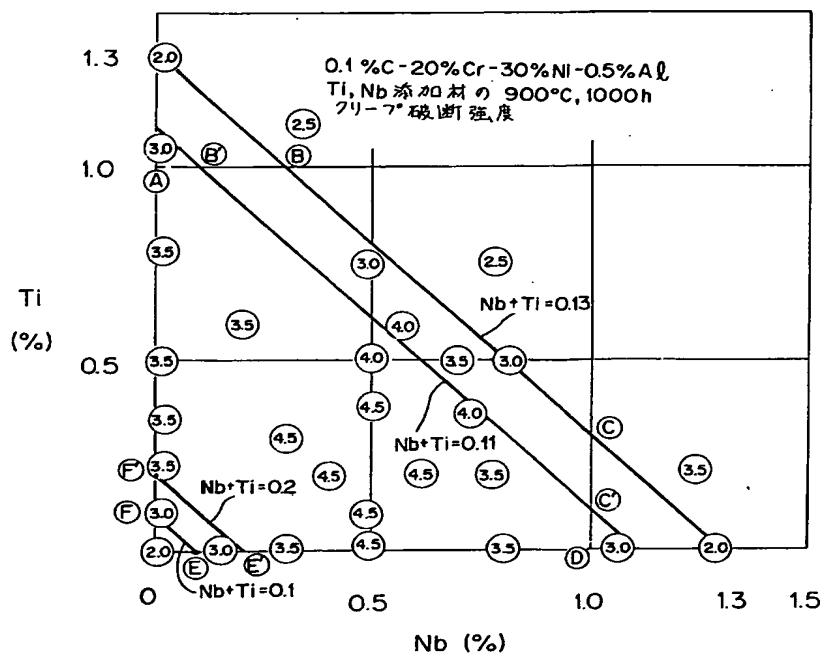
第1図



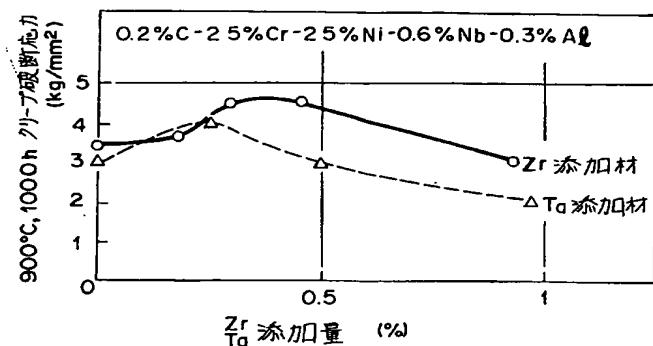
第 2 図



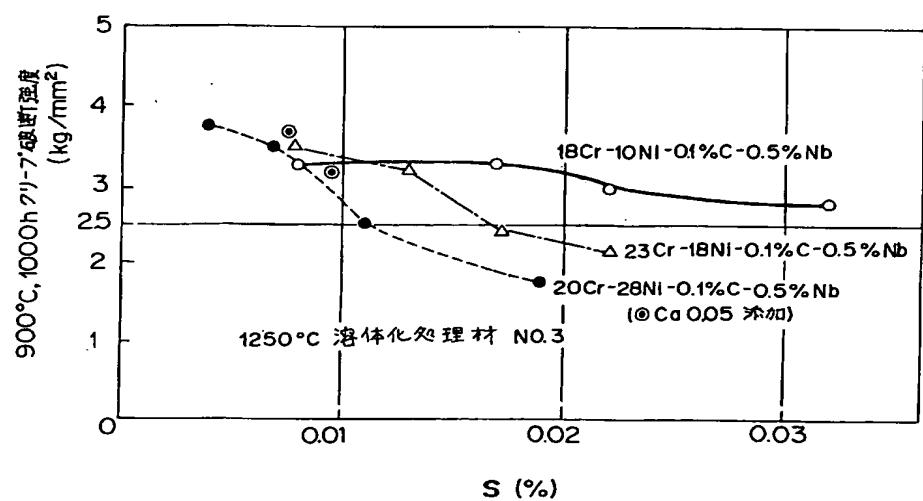
第 3 図



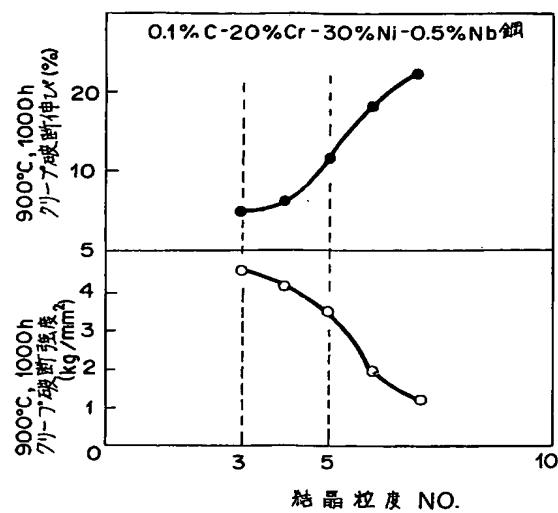
第 4 図



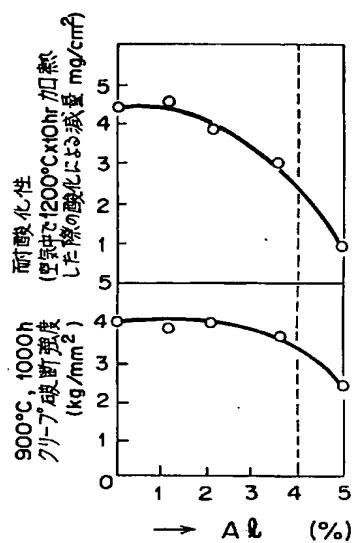
第 5 図



第 6 図



第 7 図



第 8 図

